# (9) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

<sup>®</sup> DE 198 04 021 A 1

② Aktenzeichen:

198 04 021.0

② Anmeldetag:

2. 2.98

43 Offenlegungstag:

5. 8.99

B 44 F 1/12 G 06 K 19/08 B 42 D 15/10 C 09 K 11/77 // B42D 209:00

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

① Anmelder:

Giesecke & Devrient GmbH, 81677 München, DE

2 Erfinder:

Kaule, Wittich, Dr., 82275 Emmering, DE; Schwenk, Gerhard, Dr., 82178 Puchheim, DE; Stenzel, Gerhard, Dr., 82110 Germering, DE

## Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (A) Wertdokument
- Die Erfindung betrifft ein bedrucktes Wertdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter. Das Wirtsgitter absorbiert im wesentlichen im gesamten sichtbaren Spektralbereich, ist in wesentlichen Teilen des sichtbaren Spektralbereichs anregbar und zumindest im Wellenlängenbereich zwischen 0,8 µm und 1,1 µm wenigstens teilweise transparent. Zudem enthält das Wirtsgitter als absorbierende Substanz Chrom in einer solchen Konzentration, daß eine Verstärkung der Emission der lumineszierenden Substanz auftritt. Das Seltenerdmetall emittiert im Wellenlängenbereich von 0,8 µm und 1,1 µm,

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein bedrucktes Wertdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter.

Die Absicherung von Wertdokumenten mittels lumineszierender Substanzen ist bereits seit langem bekannt. Auch die Verwendung von Seltenerdmetallen wurde in diesem Zusammenhang bereits diskutiert. Sie haben den Vorteil, daß sie im infraroten Spektralbereich schmalbandige Emissionslinien aufweisen, die besonders charakteristisch sind und deshalb von Emissionslinien anderer Stoffe meßtechnisch gut unterscheidbar sind. Bei diesen Lumineszenzstoffen auf der Basis von Seltenerdmetallen handelt es sich üblicherweise um mit einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter. Zum Nachweis dieses Lumineszenzstoffs wird er einer Lichtquelle ausgesetzt, deren Emissionsspektrum mit dem Anregungsspektrum des Seltenerdmetalls weitgehend überlappt und die dadurch induzierte Emission des Lumineszenzstoffs selektiv erfaßt.

Um die Emissionsintensität des Lumineszenzstoffes zu erhöhen, wurde auch bereits vorgeschlagen, co-aktivierte Leuchtstoffe zu verwenden. Sie enthalten die beiden Seltenerdmetalle Neodym (Nd) und Ytterbium (Yb) als Aktivator. 25 In diesem Fall wird das Nd mittels einer GaAs-Diode im Bereich von 800 nm selektiv angeregt, das die absorbierte Energie mit einem hohen Wirkungsgrad an das Yb überträgt und damit die Emission des Yb induziert.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Wertdokument mit einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von mit Seltenerdmetallen dotierten Wirtsgittern zur Verfügung zu stellen, die im sichtbaren Spektralbereich anregbar ist und eine hohe Emissionsintensität im nahen IR-Spektralbereich aufweisen.

Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich aus den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die Erfindung geht von dem Grundgedanken aus, daß die Emissionsintensität erhöht werden kann, wenn das Wirtsgit- 40 ter selbst absorbierende Bestandteile aufweist, die breitbandig absorbieren und die diese Energie mit einem hohen Wirkungsgrad auf die lumineszierenden Seltenerdmetalle übertragen. Vorzugsweise werden hierfür Gitter eingesetzt, die einerseits im gesamten visuellen Spektralbereich absorbie- 45 ren, die aber andererseits bereits im nahen IR-Spektralbereich weitgehend transparent sind. Dies hat den Vorteil, daß für die Anregung der Lumineszenzstoffe starke Lichtquellen, wie Halogen-, Xenon-, Bogen- oder Blitzlampen verwendet werden können. Gleichzeitig soll das Wirtsgitter im 50 Bereich der Emissionsbande des Lumineszenzstoffs optisch transparent sein. Gemäß der Erfindung liegt dieser Bereich im nahen IR-Spektralbereich zwischen 0,8 µm und 1,1 µm, so daß ein relativ breites, nichtabsorbierendes "Fenster" vorliegt, in dem die verschiedensten Emissionsspektren umge- 55 setzt werden können.

Das erfindungsgemäße Wirtsgitter enthält als absorbierenden Bestandteil Chrom. Als Seltenerdmetall können hierbei Ytterbium, Praseodym oder Neodym eingesetzt werden. Das Wirtsgitter kann auch mehrere Seltenerdmetall- 60 Dotierungen aufweisen.

Vorzugsweise weist das Wirtsgitter eine Granat- oder Perovskitstruktur auf.

Die absorbierenden Wirtsgitterbestandteile können teilweise durch das nichtabsorbierende Aluminium ersetzt wer-65 den. Über den Anteil an Aluminium läßt sich die Absorption und damit die Helligkeit der lumineszierenden Substanz steuern. Derartige Lumineszenzstoffe können daher auch als Zusatzstoffe für hellere Druckfarben eingesetzt werden.

Weitere Ausführungsformen und Vorteile der Erfindung werden im Folgenden anhand der Figur und der Beispiele erläutert:

Fig. 1 Anregungsspektrum eines erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffes,

Fig. 2 Spektrum einiger Lichtquellen,

Fig. 3 Emissionsspektrum eines erfindungsgemäßen Ybdotierten Lumineszenzstoffes,

Fig. 4 Emissionsspektrum eines erfindungsgemäßen Prdotierten Lumineszenzstoffes,

Fig. 5 Emissionsspektrum eines erfindungsgemäßen Nddotierten Lumineszenzstoffes,

Fig. 6 erfindungsgemäßes Sicherheitselement im Quer-

Fig. 1 zeigt das Anregungsspektrum eines erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffes. Dieser Lumineszenzstoff besteht aus einem mit zumindest einem Seltenerdmetall dotiertem, chromhaltigen Wirtsgitter. Das Wirtsgitter absorbiert fast im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Durch diese sehr breitbandige Absorption des Wirtsgitters werden die in diesem Bereich liegenden Linien der Seltenerdmetall-Dotierungen unterdrückt. Gleichzeitig findet ein Energieübertrag des Wirtsgitters auf die Seltenerdmetall-Dotierung statt, durch welche die Emission des Lumineszenzstoffes induziert wird. Auf diese Weise erfolgt eine im Vergleich zur schmalbandigen, gezielten Anregung einzelner Emissionslinien wesentlich effektivere Anregung der Seltenerdmetalle, was auch zu höheren Emissionsintensitäten führt.

Die breitbandige Absorption des Gitters hat darüber hinaus den Vorteil, daß für die Anregung der Lumineszenzstoffe starke Lichtquellen, wie beispielsweise Blitzlampen verwendet werden können, die ebenfalls im gesamten sichtbaren Spektralbereich Strahlung aussenden.

In Fig. 2 ist das Spektrum einer solchen Biltzlampe mit dem Bezugszeichen 1 dargestellt. Das Spektrum 1 der dargestellten Blitzlampe reicht kontinuierlich vom UV-Spektralbereich bis in den IR-Spektralbereich. In manchen Fällen kann es auch sinnvoll sein, den Lumineszenzstoff lediglich mit Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich zu beleuchten. In diesem Fall bietet sich eine Beleuchtung mit Leuchtdioden entsprechender Wellenlänge an. Leuchtdioden weisen im Allgemeinen ein schmalbandiges Spektrum auf, so daß zur Abdeckung des gesamten sichtbaren Spektralbereichs mehrere Leuchtdioden notwendig sind. In Fig. 2 sind die Spektren 2, 3, 4 einer grünen, orangenen und roten Leuchtdiode gezeigt, die sich gerade überlappen, so daß der gesamte sichtbare Spektralbereich abgedeckt wird.

In Fig. 3, 4 und 5 sind die Emissionsspektren einzelner erfindungsgemäßer Lumineszenzstoffe dargestellt.

Fig. 3 zeigt das Emissionsspektrum eines Pr-dotierten Wirtsgitters. Das Spektrum reicht von ca. 0,9  $\mu$ m bis ca. 1,08  $\mu$ m. Es weist eine sehr charakteristische Zahl von Emissions-Peaks auf, die sehr gut als Echtheitsmerkmal ausgewertet werden können.

Fig. 4 zeigt das charakteristische Spektrum eines mit Nddotierten Wirtsgitters. Dieses Spektrum weist zwei relativ starke Emissions-Peaks im Weilenlängenbereich von ca. 0,9 μm und knapp unterhalb von 1,1 μm auf. Ein etwas kleinerer Peak befindet sich zudem im Wellenlängenbereich von 0,95 μm.

Das in **Fig.** 5 dargestellte Spektrum eines Yb-dotierten Wirtsgitters ist dagegen sehr symmetrisch und zeigt lediglich einen Peak, dessen Maximum bei einer Wellenlänge von 1 µm liegt.

All diesen erfindungsgemäßen Gittern ist gemeinsam, daß sie im nahen infraroten, d. h. im Bereich zwischen 0,8 µm und 1,1 µm eine sehr auffällige und schwer nachweisbare

20

25

3

Lumineszenzemission zeigen. Obwohl alle drei Emissionsspektren im selben Spektralbereich angeordnet sind, unterscheiden sie sich so eindeutig voneinander, daß eine meßtechnische Differenzierung gut möglich ist.

Um eine möglichst hohe Effektivität der Seltenerdmetalle 5 zu gewährleisten, werden im Falle einer Granatstruktur Wirtsgitter mit der allgemeinen Formel

verwendet, worin A für ein Element aus der Gruppe Scandium (Sc), Yttrium (Y), der Lanthanide und der Actinide steht und der Index x die Bedingung 0 < x < 5 erfüllt. Vorzugsweise bewegt sich der Index x im Bereich von 0,3 und 2,5.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffes in einer Granatstruktur lautet

worin D für Neodym, Praseodym oder Ytterbium steht und der Index z die Bedingung 0 < z < 1 erfüllt.

Liegt das Wirtsgitter in einer Perovskitstruktur vor, so läßt sich diese durch die allgemeine Formel

#### ACrO<sub>3</sub>

beschreiben, worin A für ein Element aus der Gruppe Yttrium, Scandium und der Lanthanide steht.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemä- 30 ßen Lumineszenzstoffes in einer Perovskitstruktur läßt sich durch folgende Formel

$$Y_{1-z}D_zCrO_3$$

beschreiben, worin D für eines der Elemente Neodym, Praseodym und Ytterbium steht und der Index z die Bedingung 0 < z < 1 erfüllt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform können die jeweiligen Wirtsgitter jedoch auch mit mehreren Seltenerdmetallen dotiert werden.

Im Folgenden werden einige Beispiele der erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffe näher erläutert.

#### Beispiel 1

 $\label{eq:chrom-Aluminium-Mischgranat} Herstellung von ytterbium/neodymaktiviertem Yttrium-Chrom-Aluminium-Mischgranat $$(Y_{2,75}Nd_{0,05}Yb_{0,2}Cr_{0,8}Al_{4,2}O_{12})$$ 

49,04 g Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 1,33 g Neodymoxid (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 6,22 Ytterbiumoxid (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 9,6 g Chromoxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 33,81 g Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und 100 g entwässertes Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) werden innig vermischt und im Korundtiegel 12 Stunden auf 1100°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser als Flußmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisensulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert und bei 100°C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen 60 Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle in Wasser vermahlen bis eine mittlere Korngröße von kleiner als 1 μm vorliegt.

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver.

4

#### Beispiel 2

Herstellung von ytterbiumaktiviertem Yttrium-Chrom-Perovskit (Y<sub>0.85</sub>Yb<sub>0.15</sub>CrO<sub>3</sub>)

47,62 g Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 37,71 g Chromoxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 14,66 g Ytterbiumoxid (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und 100 g entwässertes Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) werden innig vermischt und im Korundtiegel 20 Stunden auf 1100°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flußmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisensulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert und bei 100°C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle in Wasser entsprechend vermahlen.

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner als 1 µm.

#### Beispiel 3

Herstellung von neodymaktiviertem Yttrium-Aluminium-Chrom-Mischgranat (Y<sub>2,91</sub>Nd<sub>0,09</sub>Cr<sub>1,6</sub>Al<sub>3,4</sub>O<sub>12</sub>)

51,45 Yttriumoxid  $(Y_2O_3)$ , 27,14 g Aluminiumoxid  $(Al_2O_3)$ , 19,04 g Chrom(III)oxid  $(Cr_2O_3)$ , 2,37 g Neodymoxid  $(Nd_2O_3)$  und 100 g entwässertes Natriumsulfat  $(Na_2SO_4)$  werden innig vermischt und im Korundtiegel 12 Stunden auf 1100°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flußmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisensulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert, abfiltriert und bei 100°C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle in Wasser entsprechend vermahlen.

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner als  $1~\mu m$ .

#### Beispiel 4

Herstellung von ytterbiumaktivertem Yttrium-Aluminium-Chrom-Mischgranat (Y<sub>2.7</sub>, Yb<sub>0.3</sub>Cr<sub>1.8</sub>Al<sub>3.2</sub>O<sub>12</sub>)

46,72 Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 26,3 g Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 18,46 g Chrom(III)oxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 8,97 g Ytterbiumoxid (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und 100 g entwässertes Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) werden innig vermischt und im Korundtiegel 12 Stunden auf 1100°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert mit Wasser das Flußmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/ Bisensulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert, abfiltriert und bei 100°C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle in Wasser entsprechend vermahlen.

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner als 1  $\mu m$ .

65

45

## Beispiel 5

Herstellung von praseodymaktiviertem Yttrium-Aluminium-Chrom-Mischgranat (Y2.91Pr<sub>0.09</sub>Cr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)

50,68 g Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 23,59 g Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 23,45 g Chrom(III)oxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 2,29 g Praseodymoxid (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und 100 g entwässertes Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) werden innig vermischt und im Korundtiegel 12 Stunden auf 1100°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flußmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisensulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert und bei 100°C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen 15 Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle in Wasser entsprechend vermahlen.

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner als

Die lumineszierenden Substanzen können gemäß der Erfindung auf verschiedenste Art und Weise in das Wertdokument eingebracht werden. So können die lumineszierenden Substanzen beispielsweise einer Druckfarbe zugemischt werden, die zusätzlich visuell sichtbare Farbzusätze enthält. 25 Aber auch ein Zumischen der lumineszierenden Substanz zu einer Papiermasse ist möglich. Ebenso können die lumineszierenden Substanzen auf oder in einem Kunststoffträgermaterial vorgesehen werden, welches beispielsweise zumindest teilweise in eine Papiermasse eingebettet wird. Das Trägermaterial kann hierbei die Form eines Sicherheitsfadens, einer Melierfaser oder einer Planchette haben.

Das Kunststoff- oder Papierträgermaterial kann jedoch auch an jedem beliebigen anderen Gegenstand, z. B. im Rahmen von Produktsicherungsmaßnahmen befestigt werden. Das Trägermaterial ist in diesem Fall vorzugsweise in Form eines Etiketts ausgebildet. Wenn das Trägermaterial Bestandteil des zu sichernden Gegenstandes ist, wie es bei Aufreißfäden der Fall ist, ist selbstverständlich auch jede andere Formgebung möglich. In bestimmten Anwendungsfällen kann es auch sinnvoll sein, die lumineszierende Substanz als unsichtbare Beschichtung auf dem Wertdokument vorzusehen. Sie kann dabei vollflächig oder aber auch in Form von bestimmten Mustern, wie z. B. Streifen, Linien, Kreisen oder auch in Form von alphanummerischen Zeichen 45 vorliegen.

Unter der Bezeichnung "Wertdokument" sind im Rahmen der Erfindung Banknoten, Schecks, Aktien, Wertmarken, Ausweise, Kreditkarten, Pässe und auch andere Dokumente sowie Etiketten, Siegel, Verpackungen oder andere Gegenstände für die Produktsicherung zu verstehen.

Fig. 6 zeigt eine Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Sicherheitselements. Das Sicherheitselement besteht in diesem Fall aus einem Etikett 5, das sich aus einer Papieroder Kunststoffschicht 6, einer transparenten Abdeckschicht 5 sowie einer Klebstoffschicht 8 zusammensetzt. Dieses Etikett 5 ist über die Kleberschicht 8 mit einem beliebigen Substrat 10 verbunden. Bei diesem Substrat 10 kann es sich um Wertdokumente, Ausweise, Pässe, Urkunden oder dergleichen aber auch um andere zu sichernde Gegenstände, wie 60 beispielsweise CDs, Verpackungen o. ä. handeln.

Der Lumineszenzstoff 9 ist in diesem Ausführungsbeispiel im Volumen der Schicht 6 enthalten. Handelt es sich bei der Schicht 6 um eine Papierschicht, so beträgt die Konzentration an Lumineszenzstoff zwischen 0,05 und 1 Gew. 65

Alternativ könnte der Lumineszenzstoff auch in einer nicht gezeigten Druckfarbe enthalten sein, die auf eine der Etikettenschichten, vorzugsweise auf die Oberfläche der Schicht 6 aufgedruckt wird. Die Konzentration an Lumineszenzstoff in der Druckfarbe bewegt sich in diesem Fall im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%.

5 Statt den Lumineszenzstoff in oder auf einem Trägermaterial vorzusehen, das anschließend als Sicherheitselement auf einem Gegenstand befestigt wird, ist es gemäß der Erfindung auch möglich, die lumineszierende Substanz direkt in das zu sichernde Wertdokument bzw. auf dessen Oberfläche 10 in Form einer Beschichtung vorzusehen.

#### Patentansprüche

- 1. Bedrucktes Wertdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter, das im Wesentlichen im gesamten sichtbaren Spektralbereich absorbiert, in wesentlichen Teilen des sichtbaren Spektralbereichs anregbar und zumindest im Wellenlängenbereich zwischen 0,8  $\mu m$  und 1,1  $\mu m$  wenigstens teilweise transparent ist, wobei das Seltenerdmetall im Wellenlängenbereich von 0,8  $\mu m$  und 1,1  $\mu m$  emittiert, und das Wirtsgitter als absorbierende Substanz Chrom in einer solchen Konzentration enthält, daß eine Verstärkung der Emission der lumineszierenden Substanz auftritt.
- 2. Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Seltenerdmetall Ytterbium, Praseodym oder Neodym ist.
- 3. Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter nur eine Seltenerdmetall-Dotierung aufweist.
- 4. Bedrucktes Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Chromkonzentration im Bereich von 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 20 Gew.-% liegt.
- 5. Bedrucktes Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Seltenerdmetall in einer Konzentration von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% liegt. 6. Bedrucktes Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsgitter eine Granat- oder Perovskitstruktur aufweist.
- 7. Bedrucktes Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Granatstruktur durch die allgemeine Formel

# $A_3Cr_{5-x}Al_xO_{12}$

beschreiben läßt, worin A für ein Element aus der Gruppe Scandium, Yttrium, Lanthanide, Actinide steht und der Index x die Bedingung 0 < x < 4,99 erfüllt.

- 8. Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Index x die Bedingung 0.3 < x < 2.5, vorzugsweise 0.5 < x < 2 erfüllt.
- Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz durch die Formel

#### $Y_{3-z}Nd_zCr_{5-x}Al_xO_{12}$

beschrieben wird, worin der Index z die Bedingung 0 < z < 1, vorzugsweise 0.05 < z 0.3 erfüllt.

 Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 7 oder
 dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz durch die Formel 10

40

$$Y_{3-z}Yb_zCr_{5-x}Al_xO_{12}$$

beschrieben wird, worin der Index z die Bedingung erfüllt 0 < z < 1, vorzugsweise 0.05 < z < 0.3 erfüllt.

11. Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 7 oder

8. daturch gekenprzichnet daß die lumineszierende

8, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz durch die Formel

$$Y_{3-z}Pr_zCr_{5-x}Al_xO_{12}$$

beschrieben wird, worin der Index Z die Bedingung 0 < z < 1, vorzugsweise 0.01 < z < 0.5 erfüllt.

12. Bedrucktes Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Perovskitstruktur durch die allgemeine Formel 15

# ACrO<sub>3</sub>

beschreiben läßt, worin A für ein Element aus der Gruppe Yttrium, Scandium oder der Lanthanide steht. 20 13. Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz durch die allgemeine Formel

$$Y_{1-z}Nd_zCrO_3$$
 25

beschrieben wird, worin der Index z die Bedingung 0 < z < 1, vorzugsweise 0.01 < z < 0.2 erfüllt.

14. Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Sub- 30 stanz durch die allgemeine Formel

#### $Y_{1-z}Yb_zCrO_3$

beschrieben wird, worin der Index Z die Bedingung 0 < 35 z < 1, vorzugsweise 0.1 < z < 0.5 erfüllt.

15. Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz durch die allgemeine Formel

#### $Y_{1-z}Pr_zCrO_3$

beschrieben wird, worin der Index z die Bedingung 0 < z < 1, vorzugsweise 0.001 < z < 0.1 erfüllt.

- 16. Bedrucktes Wertdokument nach wenigstens einem 45 der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz einer Druckfarbe zugemischt ist, die zusätzlich visuell sichtbare Farbzusätze enthält.
- 17. Bedrucktes Wertdokument nach wenigstens einem 50 der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz im Volumen des Wertdokuments, welches vorzugsweise aus Papier besteht, zugemischt ist.
- 18. Bedrucktes Wertdokument nach wenigstens einem 55 der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz als unsichtbare zumindest teilweise Beschichtung auf dem Wertdokument vorgesehen ist.
- 19. Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 18, da- 60 durch gekennzeichnet, daß die Beschichtung die Form eines Streifens aufweist.
- 20. Sicherheitselement, welches zumindest ein Trägermaterial und eine lumineszierende Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter aufweist, das im Wesentlichen im sichtbaren Spektralbereich absorbiert, in wesentlichen Teilen des sichtbaren Spektralbereichs anregbar und

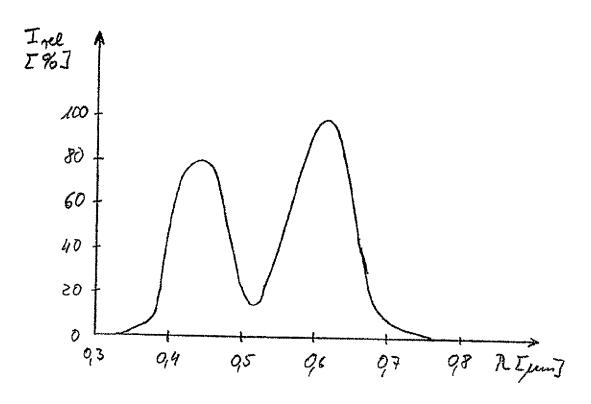
zumindest im Wellenlängenbereich zwischen 0,8 µm und 1,1 µm wenigstens teilweise transparent ist, wobei das Seltenerdmetall im Wellenlängenbereich von 0,8 µm und 1,1 µm emittiert, und das Wirtsgitter als absorbierende Substanz Chrom in einer solchen Konzentration enthält, daß eine Verstärkung der Emission der lumineszierenden Substanz auftritt.

- 21. Sicherheitselement nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz in dem Volumen des Trägermaterials vorgesehen ist.
- 22. Sicherheitselement nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz im Trägermaterial in einer Konzentration von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-% vorliegt.
- 23. Sicherheitselement nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz in einer auf das Trägermaterial aufgebrachten Schicht vorliegt.
- 24. Sicherheitselement nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz in einer Druckfarbe in einer Konzentration von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 30 Gew.-% vorliegt.
- 25. Sicherheitselement nach wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus Kunststoff besteht.
- 26. Sicherheitselement nach wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus Papier besteht.
- 27. Sicherheitselement nach wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial als Sicherheitsfaden, Melierfaser, Planchette oder Etikett ausgebildet ist.

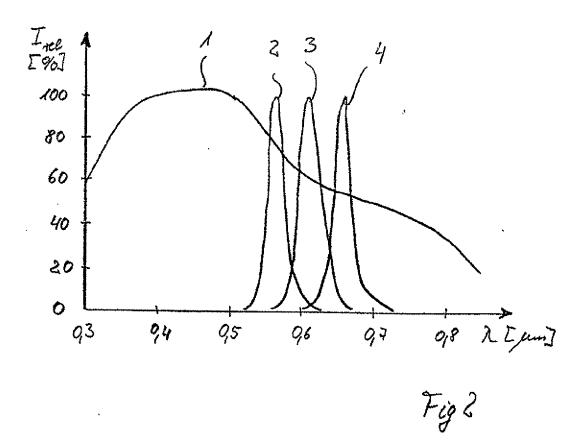
Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Int. Cl.6: Offenlegungstag:

B44F 1/12 5. August 1999







Int. Cl.<sup>6</sup>: Offenlegungstag:

**B 44 F 1/12** 5. August 1999

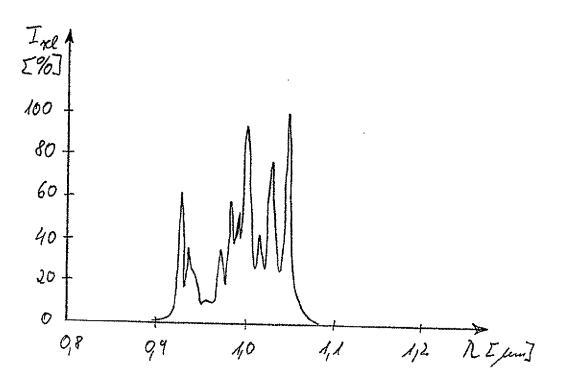
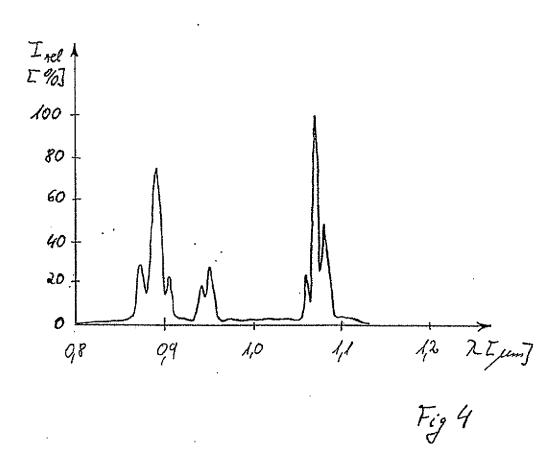


Fig3



Int. Cl.<sup>6</sup>: Offenlegungstag:

**B 44 F 1/12** 5. August 1999

